

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006160

International filing date: 30 March 2005 (30.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-159336
Filing date: 28 May 2004 (28.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 5 月 2 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 5 9 3 3 6

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 1 5 9 3 3 6
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 三菱樹脂株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 160461
【提出日】 平成16年 5月28日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B32B 27/32
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内
 【氏名】 山田 剛幹
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内
 【氏名】 谷口 浩一郎
【特許出願人】
 【識別番号】 0000006172
 【氏名又は名称】 三菱樹脂株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100072084
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 竹内 三郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110962
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 市澤 道夫
 【電話番号】 03-3506-8001
 【連絡先】 担当
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033215
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0107787

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

比重 1.00 未満の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムにおいて、

表面層（S層）と中間層（L層）と中間層（M層）とを有する積層フィルムであって、各層が下記組成物又は樹脂を主成分としてなることを特徴とする熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

（S層）：環状オレフィン系樹脂 90～50質量％と、示差走査熱量計（DSC）にて測定される結晶融解ピーク温度（T_m）が 90℃以上 125℃以下であるポリエチレン系樹脂（A）10～50質量％との混合樹脂組成物。

（L層）：示差走査熱量計を用いて測定される結晶融解ピーク温度（T_m）が 125℃以下であるポリエチレン系樹脂（B）。

（M層）：環状オレフィン系樹脂 95～50質量％と、示差走査熱量計（DSC）にて測定される結晶融解ピーク温度（T_m）が 125℃を越えて 140℃以下であるポリエチレン系樹脂（C）5～50質量％との混合樹脂組成物。

【請求項 2】

（S層）／（L層）／（M層）／（L層）／（S層）、または、（S層）／（M層）／（L層）／（M層）／（S層）の層構成を有する請求項 1 記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

【請求項 3】

比重が 0.97 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

【請求項 4】

請求項 1 及至 3 のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの片面、又は両面に印刷処理を施してなる比重 1.00 未満の熱収縮性ラベル。

【請求項 5】

請求項 4 記載の熱収縮性ラベルが装着されたプラスチック製容器。

【請求項 6】

比重 1.00 未満の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムにおいて、

表面層（S層）と中間層（L層）と中間層（M層）とを有する積層フィルムであって、各層が下記組成物又は樹脂を主成分としてなるとともに、

フィルムの主収縮方向と直交する方向の引張弾性率が 1200MPa 以上であり、80℃温水中 10 秒浸漬したときの熱収縮率が少なくとも一方向において 20％以上であることを特徴とする熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

（S層）：環状オレフィン系樹脂 90～50質量％と、示差走査熱量計（DSC）にて測定される結晶融解ピーク温度（T_m）が 90℃以上 125℃以下であるポリエチレン系樹脂（A）10～50質量％との混合樹脂組成物。

（L層）：示差走査熱量計を用いて測定される結晶融解ピーク温度（T_m）が 125℃以下であるポリエチレン系樹脂（B）。

（M層）：環状オレフィン系樹脂 95～50質量％と、示差走査熱量計（DSC）にて測定される結晶融解ピーク温度（T_m）が 125℃を越えて 140℃以下であるポリエチレン系樹脂（C）5～50質量％との混合樹脂組成物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム

【技術分野】

【0001】

本発明は熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムに関し、さらに詳細には、フィルムの腰（常温での剛性）、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮、再生添加性に優れ、かつ精度良く比重分離可能な熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム、該フィルムからなる熱収縮性ラベル、並びに該熱収縮性ラベルが装着されたプラスチック製容器に関する。

【背景技術】

【0002】

ジュース等の飲料水は、瓶あるいはペットボトルといった容器に充填されて販売される。その際、他商品との差異化や商品の視認性向上のために、容器外側に、印刷が施された熱収縮性ラベルを装着する場合が多い。このラベル用フィルムの材質としてはポリスチレン系、ポリエステル系、ポリ塩化ビニル系、ポリオレフィン系等の材料が使用されている。

【0003】

近年、ペットボトルに被覆するラベル用途では、生産性の向上の為、ボトルへのラベル被覆工程において低温、短時間で高度な収縮仕上がり外観が得られることが要求される。また同時に、自然収縮率の小さいフィルムも要求される。この自然収縮とは、室温下や夏場の保管倉庫内において徐々に収縮がおこる現象で、フィルム寸法が変化したり、ロール巻きにした状態では、変形などにより包装時や二次加工時にトラブルが生じる場合がある。

【0004】

さらに、リサイクルのために使用後回収したペットボトルからフレークやペレットに再生されることが多くなってきている。この工程の概略を説明すると、先ず回収されたペットボトル（通常、ポリエチレン製等のキャップや熱収縮性ラベルが付いている状態にある）を、人手、質量分離機、X線検査等によって、ガラス瓶、缶、塩ビボトル等の容器から選別する。次いで、ペットボトルは数mm～十数mm角程度に粉砕し、比重分離機によって、比重が1未満の熱収縮性ラベル粉砕体やキャップを除去する。更に、風力分離機によって、比重が1以上の熱収縮性ラベル粉砕体を除去する。こうして得たペットボトル粉砕体から、再生ペットフレーク又はペレットが得られる。

【0005】

前記した比重分離機とは、粉砕体を水中に入れ、水に浮くもの（比重が1.00未満の熱収縮性ラベルやキャップ）と水に沈むもの（比重が1.00以上の熱収縮性ラベルやペットボトル粉砕体）とを分離する装置であり、風力分離機とは、粉砕体を払って、下から風を当て熱収縮性ラベル粉砕体を吹き飛ばす装置である。比重分離機の方が風力分離機よりも単位時間当たりの処理能力が大きいため、比重分離法によって精度良く分離可能な比重1.00未満の熱収縮性ラベルが要望されている。

【0006】

この比重が1.00未満の熱収縮性フィルムとしては、ポリエチレン系樹脂やポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂による延伸フィルムが挙げられる。しかしながら、従来の熱収縮性フィルムは、フィルムの腰（常温での剛性）や低温（70～90℃程度）収縮性の不足、あるいは、自然収縮率が大きい、収縮仕上がり性が良くないなどの問題点を有していた。

【0007】

これらの問題点を改善したものとして、例えば特許文献1では、密度が0.94 g/cm³未満のポリオレフィン系樹脂からなる層と環状オレフィン系樹脂70～90質量%と結晶性ポリオレフィン系樹脂30～10質量%との組成物からなる層を有する積層体を延伸した熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムが開示されている。

【0008】

しかしながら、このフィルムでは、比重を1.00未満にすること（以下、「低比重化」と称する）や自然収縮率の低減、良好な収縮仕上がり性は達成されているものの、フィルム全体としての腰（常温での剛性）が低いため、ペットボトルなどの容器に製袋したフィルムをラベリングマシン等で被せる際に、斜めに被ったり、フィルムの腰折れなどで歩留まりが低下しやすいなどの問題点があった。

【0009】

また、特許文献2では、環状オレフィン系樹脂からなる表裏層とポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物からなる中間層を有する熱収縮性ポリオレフィン系フィルムが開示されている。

【0010】

しかしながら、このフィルムでは、低比重化は達成されているものの、フィルム全体としての腰（常温での剛性）が低く、また、表面層の環状オレフィン系樹脂が、耐油性に劣るため、人がフィルムの表面を手で触った後、指紋等の油脂成分が付着した状態で熱収縮をさせると、その油脂付着部分に白化や微細なクラックが生じる現象（以下、「指紋白化」と称する）が発生し、商品価値を低下させるなどの問題点があった。

【0011】

さらに、特許文献3では、環状オレフィン系樹脂100質量部に直鎖状低密度ポリエチレン樹脂を60～150質量部を混合した樹脂組成物を主成分とする表裏層と、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体を主成分とする中間層とを有する熱収縮性ポリオレフィン系フィルムが開示されている。

【0012】

しかしながら、このフィルムでは、耐指紋白化性は改良されているものの、表裏層の環状オレフィン系樹脂及び／または直鎖状低密度ポリエチレン樹脂と中間層のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体との相溶性が劣るため、フィルムの耳などのトリミングロス等から発生するリサイクル樹脂を添加（以下、「再生添加」と称する）した際に、フィルム全体の透明性が低下しやすいことや表裏層と中間層の層間接着強度が不十分な場合があるなどの問題点があった。

【0013】

【特許文献1】特開2000-20951号公報

【特許文献2】特開2001-315260号公報

【特許文献3】特開2002-234115号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、フィルムの腰（常温での剛性）、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮、再生添加性に優れ、かつ精度良く比重分離可能な熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム、及び該フィルムからなる熱収縮性ラベルが装着されたプラスチック製容器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、後述する環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂（A）との混合樹脂組成物からなる表面層（S層）、ポリオレフィン系樹脂（B）からなる中間層（L層）、および、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂（C）との混合樹脂組成物からなる中間層（M層）を有する熱収縮性積層フィルム、及び該フィルムからなる熱収縮性ラベル、並びに該熱収縮性ラベルを装着したプラスチック製容器であれば上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】

すなわち、本発明は、比重が1.00未満の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムにおいて、表面層（S層）と中間層（L層）と中間層（M層）とを有する積層フィルムであ

って、各層が下記組成物又は樹脂を主成分としてなることを特徴とする熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを提案する。

（S層）：環状オレフィン系樹脂 90～50質量%と、示差走査熱量計（DSC）にて測定される結晶融解ピーク温度（ T_m ）が90℃以上125℃以下であるポリエチレン系樹脂（A）10～50質量%との混合樹脂組成物。

（L層）：示差走査熱量計を用いて測定される結晶融解ピーク温度（ T_m ）が125℃以下であるポリエチレン系樹脂（B）。

（M層）：環状オレフィン系樹脂 95～50質量%と、示差走査熱量計（DSC）にて測定される結晶融解ピーク温度（ T_m ）が125℃を越えて140℃以下であるポリエチレン系樹脂（C）5～50質量%との混合樹脂組成物。

【0017】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、各種用途への利用が可能であるが、好ましくは、フィルムの片面又は両面に印刷処理を施して、ペットボトルなどのプラスチック製容器に装着する熱収縮性ラベルを形成することができる。この場合も、熱収縮性ラベルの比重を1.00未満とするのが好ましい。

【0018】

なお、本発明において、「各層が下記組成物又は樹脂を主成分としてなる」とは、該「下記組成物又は樹脂」の作用・効果を妨げない範囲で他の成分を含むことを許容する趣旨である。具体的な含有割合を限定するものではないが、該「下記組成物又は樹脂」が各層の全構成成分の70質量%以上、特に75質量%以上を占めるのが一般的である。

また、本発明における数値範囲の上限値及び下限値は、本発明が特定する数値範囲内から僅かに外れる場合であっても、当該数値範囲内と同様の作用効果を備えている限り本発明の均等範囲に包含するものである。

【発明の効果】

【0019】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムによれば、フィルムの腰（常温での剛性）、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮などに優れているため、ペットボトルのラベル用途などに好適に用いることができる。また、表面層（S層）及び中間層（L層）、中間層（M層）が環状オレフィン系樹脂及び／又はポリエチレン系樹脂から構成されているため再生添加性にも優れ、かつフィルムの比重が低いためペットボトルの再生工程で精度の良い比重分離が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明をより詳しく説明する。

【0021】

本発明は、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂（A）との混合樹脂組成物からなる表面層（S層）、ポリエチレン系樹脂（B）からなる中間層（L層）、および、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂（C）との混合樹脂組成物からなる中間層（M層）を有する熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムである。

【0022】

まずは、本発明に用いられる環状オレフィン系樹脂について説明する。

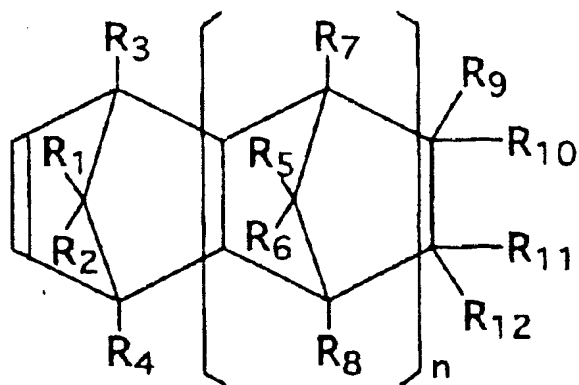
【0023】

環状オレフィン系樹脂の結合形態は、エチレンと下記一般式（1）で表される環状オレフィンとのランダム共重合体、環状オレフィン開環（共）重合体、環状オレフィン開環（共）重合体の水素化物、及びこれらの（共）重合体のグラフト変性物などが挙げられる。エチレンと下記一般式（1）で表される環状オレフィンとのランダム共重合体の場合には、エチレン以外の α -オレフィンを含むものや、第3成分としてブタジエン、イソプレンなどを含有するものであってもよい。

なお、式1中、 $R_1 \sim R_{12}$ は水素原子または炭化水素基であって、それぞれ同一であっても異なってもよい。また、 n は0又は正の整数である。

【 0 0 2 4 】

【化 1】



【 0 0 2 5 】

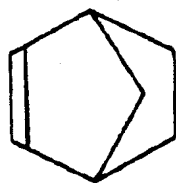
ここで、上記一般式（１）で表される環状オレフィンの例としては、下記式（２）のビシクロヘプトー２－エン（２－ノルボルネン）及びその誘導体、例えばノルボルネン、６－メチルノルボルネン、６－エチルノルボルネン、６－*n*－ブチルノルボルネン、５－プロピルノルボルネン、１－メチルノルボルネン、７－メチルノルボルネン、５，６－ジメチルノルボルネン、５－フェニルノルボルネン、５－ベンジルノルボルネンなどを挙げることができる。

【 0 0 2 6 】

また、下記式（３）のテトラシクロー３－ドデセン及びその誘導体としては、例えば８－メチルテトラシクロー３－ドデセン、８－エチルテトラシクロー３－ドデセン、８－ヘキシルテトラシクロー３－ドデセン、２，１０－ジメチルテトラシクロー３－ドデセン、５，１０－ジメチルテトラシクロー３－ドデセンなどを挙げるすることができる。

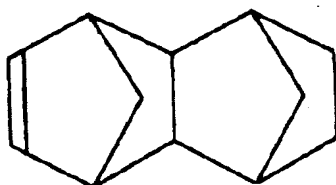
【 0 0 2 7 】

【化 2】



【 0 0 2 8 】

【化 3】



【 0 0 2 9 】

上記した環状オレフィン系樹脂は、環状オレフィンの種類とその含有量により各種のガラス転移温度を有するものがあり、具体的には、日本ゼオン（株）製の商品名「Z E O N O R」、三井化学（株）製の商品名「アペル」、T i c o n a社製の商品名「T o p a s」等を例示することができる。

【0030】

なお、環状オレフィン系樹脂は、例えば、特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報などに記載されている公知の方法に準じて製造することができる。

【0031】

環状オレフィン系樹脂としては、上記のようなエチレンと環状オレフィン系ランダム共重合体、環状オレフィン開環（共）重合体あるいは環状オレフィン開環（共）重合体の水添物を、例えば無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、（メタ）アクリル酸等の不飽和カルボン酸あるいはその無水物等の変性剤で変性したグラフト重合体も使用することができる。これらの変性剤は単独であるいは組み合わせて使用することができる。

【0032】

環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、50～140℃であることが好ましく、より好ましくは55～130℃、特に好ましくは60～110℃である。

ガラス転移温度（ T_g ）が50℃以上であれば、自然収縮が大き過ぎることがなく寸法安定性が良好なフィルムとなりやすく、実用上好ましい。一方、140℃以下であれば、必要に応じて可塑剤等を添加することによって実用温度域（70～90℃程度）の熱収縮率が十分に得ることができ、好ましい。

【0033】

なお、本発明において使用するガラス転移温度（ T_g ）は、次のようにして求めた値である。すなわち、粘弾性スペクトロメーターDVA-200（アイティ計測（株）製）を用い、振動周波数10Hz、ひずみ0.1%、昇温速度3℃/分で測定し、得られたデータから損失弾性率（ E'' ）のピーク値を求め、その時の温度をガラス転移温度（ T_g ）とした。

【0034】

本発明で好適に用いられる環状オレフィン系樹脂は、非晶性または低結晶性であり、X線回折法によって測定される結晶化度が、通常20%以下であり、好ましくは10%以下、さらに好ましくは2%以下である。

【0035】

また、環状オレフィン系樹脂は、135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.01～20dl/gであり、好ましくは0.03～10dl/g、さらに好ましくは0.05～5dl/gであり、そのメルトフローレート（MFR）は、特に限定されるものではないが、通常、MFR（JIS K7210、温度：190℃、荷重：21.18N）が0.2～10g/10min、より好ましくは0.5～5g/10minであるものが用いられる。

【0036】

以上説明した環状オレフィン系樹脂は、一種のみを単独、又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0037】

表面層（S層）と中間層（M層）に用いる環状オレフィン系樹脂は、同一の樹脂を用いても、異なる樹脂を用いても構わない。特に、表面層（S層）と中間層（M層）に用いる環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度（ T_g ）に差異があるもの、具体的には3～20℃程度、特に5～15℃程度の T_g 差があるものが好ましい。例えば、中間層（M層）に低 T_g の環状オレフィン系樹脂、表面層（S層）に高 T_g の環状オレフィン系樹脂を用い

た場合、あるいは、その逆の場合には、収縮挙動が緩やかにできるなどの効果が得られるため好ましい。

【0038】

次に、本発明に用いられるポリエチレン系樹脂（A）について説明する。

【0039】

ポリエチレン系樹脂（A）としては、示差走査熱量計（DSC）にて測定される結晶融解ピーク温度（ T_m ）が 90°C 以上 125°C 以下、好ましくは 95°C 以上 120°C 以下のポリエチレン系樹脂が好適に用いられる。

結晶融解ピーク温度（ T_m ）が 90°C 以上であれば、フィルム表面の耐熱性が十分に維持され、ボトル装着ライン上やホット飲料販売での高温保温時において、フィルム同士がブロッキングするなどの問題が生じ難いため好ましい。一方、 125°C 以下であれば、延伸時に環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂（A）との弾性率差が主な原因となり、フィルム表面に凹凸が発生したり、透明性が低下する、いわゆる外部ヘーズなどの問題が発生し難いため好ましい。

【0040】

また、上記したポリエチレン系樹脂（A）の密度は、 0.890 g/cm^3 以上 0.940 g/cm^3 以下であることが好ましい。

密度が 0.890 g/cm^3 以上であれば、フィルム表面の耐熱性が維持され、ボトル装着ライン上やホット飲料販売での高温保温時において、フィルム同士がブロッキングするなどの問題が生じ難く好ましい。一方、 0.940 g/cm^3 以下であれば、延伸時に環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂（A）との弾性率差が主な原因となり、フィルム表面に凹凸が発生したり、透明性が低下する（いわゆる外部ヘーズ）、さらには、フィルム全体の低比重化が困難になるなどの問題が発生し難く、好ましい。これらのことから、ポリエチレン系樹脂（A）の密度は、 0.900 g/cm^3 以上 0.925 g/cm^3 以下であることがより好ましい。

【0041】

本発明に用いられるポリエチレン系樹脂（A）のメルトフローレート（MFR）は、特に制限されるものではないが、通常、MFR（JIS K7210、温度： 190°C 、荷重： 21.18 N ）が、 $1.0\sim 15\text{ g/10min}$ 、より好ましくは $1.5\sim 10\text{ g/10min}$ であるものが用いられる。ここで、MFRは、用いる環状オレフィン系樹脂との混練分散性や成形加工性などを考慮して選択すればよいが、良好な透明性や混練分散性を得るためには、溶融混練時の粘度が用いる環状オレフィン系樹脂と近いものを選択することが好ましい。

【0042】

上記ポリエチレン系樹脂（A）の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーグラ－・ナッタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法等、また、ラジカル開始剤を用いた塊状重合法等が挙げられる。

【0043】

上記ポリエチレン系樹脂（A）は、通常、低密度ポリエチレン樹脂（LDPE）や直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（LLDPE）と呼ばれるものであり、本発明においては、延伸性や透明性などの点から、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂が好適に用いられる。

【0044】

ここで、ポリエチレン系樹脂（A）としての直鎖状低密度ポリエチレン樹脂は、エチレンと炭素数 $3\sim 20$ 、好ましくは $4\sim 12$ の α -オレフィンとの共重合体であり、 α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が例示される。共重合する α -オレフィンは1種のみを単独でまたは2種以上を組み合わせて用いても構わない。

【0045】

以上説明したポリエチレン系樹脂（A）は、一種のみを単独、又は2種以上を混合して使用してもよい。なお、本発明において、ポリエチレン系樹脂を2種以上を混合して使用した場合などで複数の結晶融解ピーク温度（ T_m ）を有する時は、混合重量比が大きく、最も高い温度の結晶融解ピーク温度とする。

【0046】

次に、表面層（S層）の主成分をなす樹脂組成物について説明する。

【0047】

表面層（S層）の主成分をなす樹脂組成物は、前記した環状オレフィン系樹脂90～50質量%とポリエチレン系樹脂（A）10～50質量%との混合樹脂組成物であることが重要である。

ポリエチレン系樹脂（A）の含有量が10質量%以上であれば、熱収縮時に生じる指紋白化現象を抑制する効果が顕著であり、しかも、低比重化を達成しやすく好ましい。一方、50質量%以下であれば、透明性に優れ、自然収縮率の小さなフィルムを得やすく、該フィルムに印刷を施す際のインキ密着性が良好になるという点で好ましい。これらのことから本発明に用いられる表面層の樹脂組成物は、前記した環状オレフィン系樹脂80～60質量%とポリエチレン系樹脂（A）20～40質量%との混合樹脂組成物であることがより好ましい。

【0048】

次に、中間層（L層）に用いられるポリエチレン系樹脂（B）について説明する。

【0049】

ポリエチレン系樹脂（B）としては、示差走査熱量計を用いて測定される結晶融解ピーク温度（ T_m ）が125℃以下であることが重要である。

結晶融解ピーク温度（ T_m ）が125℃以下であれば、低温での延伸性が維持され、透明性に優れたフィルムを得易く好ましい。またポリエチレンの密度が小さくなり、フィルムの比重が低くなるためペットボトルのリサイクルの際、精度良く比重分離することができる。結晶融解ピーク温度（ T_m ）の下限値は特に限定されるものではないが、50℃以上、好ましくは70℃以上、特に好ましくは90℃以上であればフィルム全体の耐熱性や剛性（腰）を著しく低下させないため、好ましい。

【0050】

また、ポリエチレン系樹脂（B）の密度は0.940 g/cm³以下であることが好ましい。

密度が0.940 g/cm³以下であれば、低温での延伸性が維持され実用温度域（70～90℃程度）の熱収縮率が充分得ることができ得る点で好ましい。ポリエチレン系樹脂（B）の密度の下限値は特に限定されるものではないが、0.865 g/cm³以上、好ましくは0.875 g/cm³以上、特に好ましくは0.900 g/cm³以上であればフィルム全体の耐熱性や腰（常温での剛性）を著しく低下させないため、好ましい。

【0051】

上記ポリエチレン系樹脂（B）のメルトフローレート（MFR）は、特に制限されるものではないが、通常、MFR（JIS K7210、温度：190℃、荷重：21.18 N）が、1.0～15 g/10min、より好ましくは1.5～10 g/10minであるものが用いられる。ここで、MFRは、均一な厚みのフィルムを得るために（S層）、（M層）の熔融時の粘度に類似したものを選択することが好ましい。

【0052】

上記ポリエチレン系樹脂（B）の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーグラ・ナッタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法等、また、ラジカル開始剤を用いた塊状重合法等が挙げられる。

【0053】

上記ポリエチレン系樹脂（Ｂ）は、通常、低密度ポリエチレン樹脂（ＬＤＰＥ）や直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（ＬＬＤＰＥ）と呼ばれるものであり、本発明においては、延伸性や透明性などの点から、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂が好適に用いられる。

【００５４】

ポリエチレン系樹脂（Ｂ）としての直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂は、エチレンと炭素数３～２０、好ましくは４～１２の α -オレフィンとの共重合体であり、 α -オレフィンとしては、プロピレン、１-ブテン、１-ペンテン、１-ヘキセン、１-ヘプテン、１-オクテン、１-ノネン、１-デセン、３-メチルー１-ブテン、４-メチルー１-ペンテン等が例示される。共重合する α -オレフィンは１種のみを単独でまたは２種以上を組み合わせて用いても構わない。

【００５５】

以上説明したポリエチレン系樹脂（Ｂ）は、一種のみを単独、又は２種以上を混合して使用してもよい。なお、本発明において、ポリエチレン系樹脂を２種以上を混合して使用した場合などで複数の結晶融解ピーク温度（ T_m ）を有する時は、混合重量比が大きく、最も高い温度の結晶融解ピーク温度とする。

【００５６】

次に、中間層（Ｍ層）に用いられるポリエチレン系樹脂（Ｃ）について説明する。

【００５７】

ポリエチレン系樹脂（Ｃ）としては、示差走査熱量計（ＤＳＣ）にて測定される結晶融解ピーク温度（ T_m ）が１２５℃を越えて１４０℃以下、好ましくは１３０℃以上１４０℃以下の高密度ポリエチレン系樹脂（ＨＤＰＥ）が好適に用いられる。

結晶融解ピーク温度（ T_m ）が１２５℃を越えていれば、腰（常温での剛性）の高いフィルムとすることができ、環状オレフィン系樹脂との屈折率差が小さく内部ヘーズが小さくなるため透明性を良好に維持できる点で好ましい。一方、１４０℃以下であれば、低温での延伸性が維持され実用温度域（７０～９０℃程度）の熱収縮率を充分に得ることができる点で好ましい。

【００５８】

また、ポリエチレン系樹脂（Ｃ）の密度は、上記ポリエチレン系樹脂（Ａ）、ポリエチレン系樹脂（Ｂ）よりも密度が高いものが好ましく、具体的には０．９３５ｇ／ｃｍ^３を越えて０．９７０ｇ／ｃｍ^３以下であることが好ましい。

密度が０．９３５ｇ／ｃｍ^３を越えていれば、腰（常温での剛性）の高いフィルムとすることができ、環状オレフィン系樹脂との屈折率差が小さく内部ヘーズが小さくなるため透明性を良好にすることができる点で好ましい。一方、０．９７０ｇ／ｃｍ^３以下であれば、低温での延伸性が維持され実用温度域（７０～９０℃程度）の熱収縮率が充分得ることができる点で好ましい。これらのことから、ポリエチレン系樹脂（Ｃ）の密度は、０．９４５ｇ／ｃｍ^３以上０．９６５ｇ／ｃｍ^３以下であることがより好ましい。

【００５９】

ポリエチレン系樹脂（Ｃ）のメルトフローレート（ＭＦＲ）は、特に制限されるものではないが、ＭＦＲ（ＪＩＳ Ｋ７２１０、温度：１９０℃、荷重：２１．１８Ｎ）が、１．０～１５ｇ／１０ｍｉｎ、より好ましくは１．５～１０ｇ／１０ｍｉｎであるものが用いられる。ここで、ＭＦＲは、用いる環状オレフィン系樹脂との混練分散性や成形加工性などを考慮して選択すればよいが、良好な透明性や混練分散性を得るためには、溶融混練時の粘度が用いる環状オレフィン系樹脂と近いものを選択することが好ましい。

【００６０】

上記ポリエチレン系樹脂（Ｃ）の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーグラ－・ナツタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた重合法等が挙げられる。

【００６１】

以上説明したポリエチレン系樹脂（Ｃ）は、一種のみを単独、又は２種以上を混合して

使用してもよい。なお、本発明において、ポリエチレン系樹脂を2種以上を混合して使用した場合の結晶融解ピーク温度（ T_m ）は、混合重量比が大きく、最も高い温度の結晶融解ピーク温度とする。

【0062】

次に、中間層（M層）の主成分をなす樹脂組成物について説明する。

【0063】

中間層（M層）の主成分をなす樹脂組成物は、前記した環状オレフィン系樹脂95～50質量%とポリエチレン系樹脂（C）5～50質量%との混合樹脂組成物とすることが重要である。

ポリエチレン系樹脂（C）の含有量が5質量%以上であれば、フィルムの低比重化や耐衝撃性および経済性を向上させる効果を十分得ることができる。一方、50質量%以下であれば、透明性に優れ、自然収縮率の小さなフィルムを得易く、低温での延伸性を維持することができて実用温度域（70～90℃程度）の熱収縮率を十分に得られることができるため好ましい。これらのことから、本発明に用いられる中間層（M層）の樹脂組成物は、前記した環状オレフィン系樹脂75～50質量%とポリエチレン系樹脂（C）25～50質量%との混合樹脂組成物であることがより好ましい。

【0064】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを構成する各層（S層）、（L層）、（M層）は、上記組成物又は樹脂を主成分としてなるものであればよく、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で、必要に応じて、いずれか一層又は2層以上において他の添加物を加えてもよい。

【0065】

例えば、上記した表面層（S層）及び／又は中間層（（L層）、（M層））には、必要に応じて、炭化水素樹脂類を添加しても良い。

表面層に炭化水素樹脂類を添加することにより、フィルム表面の光沢度や収縮特性が向上するという効果が得られ、また、中間層に添加することにより、延伸性や収縮特性の向上が期待できる。

添加する炭化水素樹脂類は、例えば石油樹脂としては、シクロペンタジエンまたはその二量体からの脂環式石油樹脂やC9成分からの芳香族石油樹脂などであり、テルペン樹脂としては、 β -ピネンからのテルペン樹脂やテルペン-フェノール樹脂などであり、また、ロジン系樹脂としては、ガムロジン、ウッドロジン等のロジン樹脂、グリセリンやペンタエリスリトール等で変性したエステル化ロジン樹脂等を例示できる。

該炭化水素樹脂類は、ポリオレフィン系樹脂等に混合した場合に比較的良好な相溶性を示すことが知られているが、色調、熱安定性及び、相溶性から水素添加誘導体を用いることが好ましい。

具体的には、三井化学（株）の商品名「ハイレッツ」、「ペトロジン」、荒川化学工業（株）の商品名「アルコン」、ヤスハラケミカル（株）の商品名「クリアロン」、出光石油化学（株）の商品名「アイマープ」、トーネックス（株）の商品名「エスコレッツ」等の市販品を用いることができる。

炭化水素樹脂類は、主に分子量に応じて種々の軟化温度を有するものがあるが、本発明においては、軟化温度が100℃以上150℃以下、好ましくは110℃以上140℃以下のものが好適に用いられる。軟化温度が100℃以上であれば、上記した環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂との混合樹脂組成物に混合した際に、シート表面にブリードし、ブロッキングを招いたり、シート全体の機械的強度が低下して破れやすくなったりすることがなく、実用的好ましい。一方、150℃以下であれば、ポリオレフィン系樹脂との相溶性が良好に維持され、経時的にフィルム表面にブリードし、ブロッキングや透明性の低下を招いたりすることがなく、好ましい。

表面層（S層）及び／又は中間層（（L層）、（M層））に添加する炭化水素樹脂類の混合量は、各層の主成分100質量部に対し2～40質量部の割合で添加するのが好ましい。炭化水素樹脂類の混合量が2質量部以上であれば、フィルム表面の光沢度や収縮特性

の向上効果が顕著であり、好ましい。一方、40質量部以下であれば、経時的に表面にブリードし、フィルム同士がブロッキングしやすくなったり、耐衝撃性が低下したりするなどの問題が発生し難く、好ましい。これらのことから、表面層（S層）及び／又は中間層（（L層）、（M層））に添加する炭化水素樹脂類の混合量は、各層の主成分100質量部に対し5～20質量部の割合で添加するのがより好ましい。

【0066】

また、表面層（S層）及び／又は中間層（（L層）、（M層））の樹脂組成物には、上述した成分の他、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で、成形加工性、生産性および熱収縮性フィルムの諸物性を改良・調整する目的などのために、フィルムの耳などのトリミングロス等から発生するリサイクル樹脂（通常は、中間層に添加し、本発明においては中間層（M層）に添加することが好ましい）や、ポリオレフィン系エラストマーおよびポリオレフィン系樹脂以外、例えばスチレン系エラストマーなどの樹脂や、シリカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム等の無機粒子、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、難燃剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、溶融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤（液状ポリブテンなど）、老化防止剤等の添加剤を適宜添加しても構わない。

【0067】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、両表面層（S層）と中間層（L層）と中間層（M層）との少なくとも4層を備えたものであればよく、本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの機能を妨げない範囲で、他の層を介層しても、適宜処理を施すなどしてもよく、特に限定されるものではない。

例えば、表面層（S層）と同じ組成の層を中間層に形成しても構わない。また、中間層（L層）および中間層（M層）は、それぞれ中間層に少なくとも1層有しておればよく、各々2層以上有していても構わない。この場合、各層の組成や厚み比に関しては、同一であっても異なっても構わない。

【0068】

具体的な層構成としては、例えば（S層）／（L層）／（M層）／（S層）からなる4層構成、（S層）／（L層）／（M層）／（L層）／（S層）または（S層）／（M層）／（L層）／（M層）／（S層）からなる5層構成、それ以上の他層構成などを挙げることができるが、本発明において好適な積層構成は、（S層）／（L層）／（M層）／（L層）／（S層）、または、（S層）／（M層）／（L層）／（M層）／（S層）からなる5層構成であり、この5層構成を採用することにより、本発明の目的であるフィルムの腰（常温での剛性）、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮、再生添加性に優れ、かつ精度良く比重分離可能な熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムをより一層生産性、経済性よく得ることができる。中でも、好適な実施形態のひとつが（S層）／（L層）／（M層）／（L層）／（S層）の5層構成のフィルムであり、この5層構成において、各層の厚み比は、上述した効果および作用を考慮して設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0069】

本発明においては、中間層（L層）のフィルム全体の厚みに対する厚み比は5～50%、好ましくは20～40%、また中間層（M層）のフィルム全体の厚みに対する厚み比は40～80%、好ましくは50～70%である。また、表面層（S層）はその機能から、2μm以上、好ましくは3～15μmであれば、フィルムの腰（常温での剛性）、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮、再生添加性に優れ、かつ精度良く比重分離可能な熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムがバランス良く得ることができる。

【0070】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの透明性は、通常、全ヘーズで10%以下であることが好ましく、より好ましくは7%以下、さらに好ましくは5%以下である。全ヘーズが10%以下であれば、クリアーなディスプレイ効果が得られるため好ましい。

【0071】

次に、本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの比重は1.00未満であることが重要である。

熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの比重を1.00未満にするためには、例えば、主に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム全体として用いる環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(A)(B)(C)の含有量を各層の混合組成比と厚み構成比により調整するなどすればよい。環状オレフィン系樹脂の密度は、通常、 $0.99 \sim 1.05 \text{ g/cm}^3$ 程度であり、また、明細書記載の通り、好適に用いられるポリエチレン系樹脂(A)は、 0.890 g/cm^3 以上 0.940 g/cm^3 以下、ポリエチレン系樹脂(B)は、 0.940 g/cm^3 以下(0.865 g/cm^3 以上)およびポリエチレン系樹脂(C)は、 0.935 g/cm^3 を越えて 0.970 g/cm^3 以下であるため、これらの密度と含有量を積算して適宜設計すればよい。

但し、熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの比重を1.00未満とする方法がこのような方法に限定されるものではない。

【0072】

一般に、ラベル用途に用いられる熱収縮性フィルムの表面及び／又は裏面には全面及び／又は部分的にグラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、バーコートなどの公知方法により印刷処理が施される。これらに用いられる印刷インキは、特に限定されず前記印刷法に応じて適宜選択できるが、例えば、溶剤系(非水性)又は水性のアクリル樹脂系やウレタン樹脂系インキ、発泡性インキ、加熱発泡性インキなどが挙げられる。

【0073】

現在、通常に行われている印刷・乾燥工程を経て形成される印刷層の密度は、 1.05 g/cm^3 より大きく、例えば当該ラベル用途に広く使われている銀色インキにより形成される印刷層の密度は、 1.55 g/cm^3 、白色インキにより形成される印刷層の密度は、 1.40 g/cm^3 程度である。また、当該ラベル用途に施される印刷層の厚みは、特に制限されるものではないが、一般的にグラビア印刷の場合は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度である。これらのことから、印刷処理を施した熱収縮性ラベルの比重をペットボトルなどの比重分離工程で精度良く比重分離できる比重である1.00未満とするためには、熱収縮性フィルムの比重は0.97以下であることがより好ましい。

【0074】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの腰(常温での剛性)は、フィルムの主収縮方向と直交する方向の引張弾性率が 1200 MPa 以上であることが重要であり、より好ましくは 1300 MPa 、さらに好ましくは 1400 MPa 以上である。また、通常使用される熱収縮性フィルムの引張弾性率の上限値は、 $2500 \sim 3000 \text{ MPa}$ 程度である。引張弾性率が 1200 MPa 以上であれば、フィルム全体としての腰(常温での剛性)が高く、特に、フィルムの厚みを薄くしていった場合にも、ペットボトルなどの容器に製袋したフィルムをラベリングマシン等で被せる際に、斜めに被ったり、フィルムの腰折れなどで歩留まりが低下しやすいなどの問題点が発生し難く、好ましい。

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの引張弾性率を 1200 MPa 以上にするためには、例えば、主に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム全体として用いる環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(A)(B)(C)の含有量を各層の混合組成比と厚み構成比により調整すればよい。特に本発明においては、ポリエチレン系樹脂(C)が含有される中間層(M層)をフィルム全体の厚みに対する厚み比を $40 \sim 80\%$ 、好ましくは $50 \sim 70\%$ にするのが好ましい。

但し、本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの引張弾性率を 1200 MPa 以上にする方法がこのような方法に限定されるものではない。

【0075】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、 80°C 温水中10秒浸漬したときの熱収縮率が少なくとも一方向において 20% 以上であることが重要である。

これは、ペットボトルの収縮ラベル用途等の比較的短時間(数秒～十数秒程度)での収縮加工工程への適応性を判断する指標となる。例えばペットボトルの収縮ラベル用途に適

用される熱収縮性フィルムに要求される必要収縮率はその形状によって様々であるが一般に20～70%程度である。

【0076】

また、現在ペットボトルのラベル装着用途に工業的に最も多く用いられている収縮加工機としては、収縮加工を行う加熱媒体として水蒸気を用いる蒸気シュリンカーと一般に呼ばれているものである。さらに熱収縮性フィルムは被覆対象物への熱の影響などの点からできるだけ低い温度で十分熱収縮することが必要である。このような工業生産性も考慮して、上記条件における熱収縮率が20%以上のフィルムであれば、収縮加工時間内に十分に被覆対象物に密着することができ、好ましい。これらのことから、80℃温水中10秒浸漬したときの熱収縮率が少なくとも一方向、通常、主収縮方向において、40～70%であることがより好ましい。

【0077】

また、ペットボトルの収縮ラベル用途においては、主収縮方向と直交する方向の80℃温水中10秒浸漬したときの熱収縮率が10%以下であることが好ましく、より好ましくは7%以下である。主収縮方向と直交する方向の熱収縮率が10%以下のフィルムであれば、収縮後の主収縮方向と直交する方向の寸法自体が短くなったり、収縮後の印刷柄や文字のゆがみ等が生じやすかったり、角型ボトルの場合においては縦ひけ等のトラブルが発生し難く、好ましい。

【0078】

なお、本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの熱収縮率を上記所定の%以上とするためには、例えば、各層の樹脂組成を調整するとともに、用いる樹脂組成物の特性、延伸手段、延伸温度、目的の製品形態等に応じて適宜調整すればよい。

但し、本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの熱収縮率を所定の%以上とする方法がこのような方法に限定されるものではない。

【0079】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの自然収縮率はできるだけ小さいほうが望ましいが、一般的に熱収縮性フィルムの自然収縮率が、例えば、30℃、30日程度の条件下で2.0%未満であれば実用上問題を生じにくい。より好ましくは1.5%未満である。

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの自然収縮率を2.0%未満とするためには、例えば、主に使用する環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度(T_g)が50℃以上の樹脂を用いること(上記【0031】内の記載参照)、表面層(S層)と中間層(M層)、特に中間層(M層)を構成する樹脂組成物において、環状オレフィン系樹脂の混合量が50質量%以上にする(上記【0062】参照)、および、延伸温度を用いる樹脂組成物のガラス転移温度や熱収縮性フィルムに要求される特性によって調整すればよい。一般的には、概ね60～130℃、好ましくは70～110℃の範囲で制御すればよい(上記【0081】参照)。

なお、表面層(S層)も自然収縮率に対して、上記した中間層(M層)と同様の機能を有しているが、本発明においては、表面層(S層)の混合組成比は、フィルムに印刷を施す際のインキ密着性という観点をより重視するものである。

但し、本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの自然収縮率を2.0%未満とする方法がこのような方法に限定されるものではない。

【0080】

次に、本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの製造方法について説明する。

【0081】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、従来公知の製造方法において条件を適宜変更して製造することができ、特に製造方法を限定するものではない。

【0082】

フィルムの形態としては平面状、チューブ状の何れであってもよいが、生産性(原反フィルムの幅方向に製品として数丁取りが可能)や内面に印刷が可能という点などから平面

状がより好ましい。

平面状の場合の製造方法としては、例えば、複数の押出機を用いて樹脂を熔融し、Ｔダイから共押出し、チルドロールで冷却固化し、縦方向にロール延伸、横方向にテンター延伸をし、その後、アニール、冷却、必要に応じて、コロナ放電処理等の工程により１軸または２軸方向に延伸されたフィルムを製造方法が例示できる。また、チューブラー法により製造したフィルムを切り開いて平面状とする方法も適用できる。ここで、押出成形温度は、混合樹脂組成物の流動特性や製膜性等によって適宜調整されるが、概ね２６０℃以下、好ましくは２００℃～２５０℃の範囲が好適である。また、環状オレフィン系樹脂は、押出時のせん断などによりフィッシュアイなどのブツが発生しやすいため、飢餓フィード押出や滑剤などを添着させて押出するなどの方法を用いることが好ましい。

【００８３】

延伸温度は、用いる樹脂組成物のガラス転移温度や熱収縮性フィルムに要求される特性によって変える必要があるが、概ね６０～１３０℃、好ましくは７０～１１０℃の範囲で制御される。また、延伸倍率は、用いる樹脂組成物の特性、延伸手段、延伸温度、目的の製品形態等に応じて、主収縮方向には１．５～１０倍、好ましくは３～７倍の範囲で１軸または２軸方向に適宜決定される。また、横方向に１軸延伸の場合でもフィルムの機械物性改良等の目的で縦方向に１．０５～１．８倍程度の弱延伸を付与することも効果的である。次いで、延伸したフィルムは、必要に応じて、自然収縮率の低減や熱収縮特性の改良等を目的として、５０～１００℃程度の温度で熱処理や弛緩処理を行った後、分子配向が緩和しない時間内に速やかに冷却され、熱収縮性フィルムとなる。

【００８４】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、通常２０～８０μm、好ましくは、３０～７０μmの厚さである。厚さが２０μm以上であれば、フィルムのハンドリング性が良好であり、一方、８０μm以下であれば透明性や収縮加工性に優れ、経済的にも好ましい。また、必要に応じて、コロナ処理、印刷、コーティング、蒸着等の表面処理や表面加工、さらには、各種溶剤やヒートシールによる製袋加工やミシン目加工などを施すことができる。

【００８５】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、被包装物によってフラット状から円筒状等に加工作して包装に供される。ペットボトル等の円筒状の容器で印刷を要する物にとっては、まずロールに巻き取られた広幅のフラットフィルムの一面に必要な画像を印刷し、そしてこれを必要な幅にカットしつつ印刷面が内側になるように折り畳んでセンターシール（シール部の形状はいわゆる封筒貼り）して円筒状とすれば良い。センターシール方法としては、ヒートシールによる方法、接着剤による方法、インパルスシーラーによる方法が考えられる。

【００８６】

ここで、ヒートシールによる方法は熱によってシール部が収縮するので見栄えを損なう可能性がある。また、接着剤を用いる方法では、接着剤を安定して塗布することが難しい。また、インパルスシールによる方法では、シール部が波打ち状になり易く、見栄えを損なう可能性がある。これらのことから本発明で採用する好ましいセンターシール方法は、有機溶剤による方法である。

【００８７】

前記有機溶剤は、表面層（Ｓ層）の主成分である環状オレフィンが常温で比較的容易に溶解又は膨潤する良溶媒と、溶解は勿論膨潤もしない貧溶媒との混合溶媒系が好ましい。これは両者の混合比が自由に変えられ、それによって溶解性が自由にかえられることから、センターシール工程における走行速度に合わせた溶着に対して容易に対応できる等の理由からである。

【００８８】

前記の良溶媒としてはテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、テトラヒドロピランの様な脂肪族環状エーテル、またペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン、シクロオクタンのようなＣ

5～C 10程度の直鎖状又は環状の脂肪族炭化水素が挙げられる。一方、貧溶媒としてはジメチルケトン、ジエチルケトンのような脂肪族ケトン、また酢酸メチル、酢酸エチルのような脂肪族アルコール、さらに1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサンのような環状エチレンジオキサイド等が挙げられる。

【0089】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、フィルムの腰（常温での剛性）、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮、再生添加性、耐破断性等の機械的強度等に優れているため、その用途が特に制限されるものではないが、該フィルムを使用するプラスチック製容器の形態としては、ボトル（ブローボトル）、トレー、弁当箱、総菜容器、乳製品容器等が代表的に挙げられる。また、これらの材質としてはポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ナイロン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂からなるペットボトルなどの比重が1.00以上の容器のラベル用途として好適に用いることが出来る。

【実施例】

【0090】

以下に実施例でさらに詳しく説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、本明細書中に表示されるフィルムについての種々の測定値および評価は次のようにして行った。ここで、フィルムの押出機からの流れ方向を縦方向、その直交方向を横方向とよぶ。

【0091】

（1）ガラス転移温度（T_g）

試料を縦4mm、横60mmに切り出し、粘弾性スペクトロメーターDVA-200（アイティ計測（株）製）を用い、振動周波数10Hz、ひずみ0.1%、昇温速度3℃/分、チャック間25mmで横方向について、-50～150℃まで測定し、得られたデータから損失弾性率（E''）のピーク値を求め、その時の温度をガラス転移温度（T_g）とした。

【0092】

（2）結晶融解ピーク温度（T_m）

パーキンエルマー（株）製DSC-7を用いて、試料10mgをJIS K7121に準じて、加熱速度を10℃/分で-40℃から200℃まで昇温し、200℃で1分間保持した後、冷却速度10℃/分で-40℃まで降温し、-40℃で1分間保持した後、加熱速度10℃/分で再昇温した時のサーモグラムから結晶融解ピーク温度（T_m）を求めた。

【0093】

（3）ヘーズ（曇価）

JIS K7105に準じて、フィルム全ヘーズを測定した。

【0094】

（4）フィルム比重

得られた熱収縮性フィルムについてJIS K7112に準じて測定した。

【0095】

（5）引張弾性率

JIS K7127に準じて、温度23℃の条件でフィルムの主収縮方向と直交する方向（縦方向）について測定した。また、下記の基準で評価した結果も併記した。

（◎）：引張弾性率が1400MPa以上

（○）：引張弾性率が1200MPa以上、1400MPa未満

（×）：引張弾性率が1200MPa未満

【0096】

（6）引張破断伸び

J I S K 7 1 2 7 に準じて、温度 2 3℃、試験速度 2 0 0 mm／分の条件でフィルムの主収縮方向と直交する方向（縦方向）について測定した。

【 0 0 9 7 】

（ 7 ）低温引張破断伸び

J I S K 7 1 2 7 に準じて、温度 0℃、試験速度 2 0 0 mm／分の条件でフィルムの主収縮方向と直交する方向（縦方向）について測定した。

【 0 0 9 8 】

（ 8 ）自然収縮率

得られた熱収縮性フィルムから縦方向 1 0 0 mm×横方向 1 0 0 0 mmの大きさの試料を切り取り、3 0℃の雰囲気恒温槽に 3 0 日間放置し、フィルムの主収縮方向（横方向）について、収縮前の原寸に対する収縮量を測定し、その比率を％値で求めた。

【 0 0 9 9 】

（ 9 ）熱収縮率

得られた熱収縮性フィルムから縦方向 1 0 0 mm×横方向 1 0 0 mmの大きさの試料を切り取り、7 0℃、8 0℃、9 0℃の温水バスに各 1 0 秒間浸漬し、フィルムの主収縮方向（横方向）の収縮量を測定し、収縮前の原寸に対する収縮量の比率を％値で求めた。

【 0 1 0 0 】

（ 1 0 ）耐指紋白化性

得られた熱収縮性フィルムから縦方向 1 0 0 mm×横方向 1 0 0 mmの大きさの試料を切り取り、指紋（手の脂）をフィルム表面に付着させ、8 0℃の温水バスに 1 0 秒間浸漬させた後、指紋付着部の状態を目視にて評価し、下記の基準で表示した。

（○）：指紋付着部に白化（クラック）が目立たないもの

（×）：指紋付着部に白化（クラック）が目立つもの

【 0 1 0 1 】

（ 1 1 ）収縮仕上がり性

縦横 1 0 mm 間隔の格子目を印刷したフィルムを縦方向 1 0 0 mm×横方向 2 9 8 mmの大きさに切り取り、横方向の両端を 1 0 mm 重ねて溶剤シールし円筒状にした。この円筒状フィルムを、内容量 1 . 5 リットル丸型のペットボトルに装着し、蒸気加熱方式の長さ 3 m の収縮トンネル中を回転させずに、1 0 秒間で通過させた。吹き出し蒸気温度は 9 9℃、トンネル内雰囲気温度は 9 0 ～ 9 4℃であった。フィルムを被覆後、下記の基準で収縮仕上がり性を評価した。

（○）：収縮が十分であり、シワ入り、アバタはなく、格子目の歪みも実用上問題なく、かつフィルムの密着性も良好なもの

（×）：明らかに収縮不足部分があったり、シワ入り、アバタ、格子目の歪みが目立つものの

【 0 1 0 2 】

（ 1 2 ）印刷ラベル比重

得られた熱収縮性フィルムの片面に、グラビアインキ（大日精化工業（株）製、商品名：O S - M 6 5 白）をバーコート（＃ 4 ）にて全面印刷（ベタ印刷）した後、温度 2 3℃で 2 4 時間乾燥を行い、密度 1 . 4 0 g／cm³、厚み 3 μ m のインキ塗膜を有する印刷ラベルを得た。この印刷ラベルを用いて、J I S K 7 1 1 2 に準じて測定した。

【 0 1 0 3 】

（実施例 1）

表 1 に示すように、表面層（S 層）の構成成分は、環状オレフィン系樹脂としての、エチレンノルボルネンランダム共重合体（T i c o n a 社製、商品名：T o p a s 9 5 0 6、T g：7 1℃、M F R（J I S K 7 2 1 0、温度：1 9 0℃、荷重：2 1 . 1 8 N、以下、特に断らない限り、M F R の測定条件は同じである）：1 . 3 g／1 0 m i n）（以下、「環状 P O」と略称する）7 0 質量％と、ポリエチレン系樹脂（A）としての、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（宇部興産（株）製、商品名：U M E R I T 0 5 4 0 F、密度：0 . 9 0 4 g／cm³、T m：1 1 1℃、M F R：4 . 0 g／1 0 m i n）（以

下、「PE1」と略称する) 30質量%との混合樹脂組成物100質量部に、酸化防止剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名: イルガノックス1010) 0.1質量部を添加した樹脂組成物とし、

中間層(L層)の構成成分は、ポリエチレン系樹脂(B)として直鎖状低密度ポリエチレン(三井化学(株)製、商品名: evolue SP2540、密度: 0.923 g/cm^3 、 T_m : 123°C 、MFR: 4.0 g/min) (以下、「PE2」と略称する)とし、

中間層(M層)の構成成分は、環状オレフィン系樹脂としての、環状POを60質量%とポリエチレン系樹脂(C)として、高密度ポリエチレン樹脂(三井化学(株)製、商品名: ハイゼックスHZ2200J、密度: 0.964 g/cm^3 、 T_m : 136°C 、MFR: 5.2 g/10min) (以下、「PE3」と略称する) 40質量%との混合樹脂組成物とした。

【0104】

各層の構成成分をそれぞれ別個の単軸押出機に投入し、設定温度 240°C で熔融混合後、各層の厚みが(S層)/(L層)/(M層)/(L層)/(S層) = $20\text{ }\mu\text{m}/20\text{ }\mu\text{m}/120\text{ }\mu\text{m}/20\text{ }\mu\text{m}/20\text{ }\mu\text{m}$ となるよう3層ダイスより共押出し、 50°C のキャストロールで引き取り、冷却固化させて幅 300 mm 、厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ の未延伸積層シートを得た。次いで、テンター延伸設備内にて、予熱温度 110°C 、延伸温度 84°C で横一軸方向に4.0倍延伸した後、冷風で急冷して、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。

得られたフィルムを評価した結果を表1に示す。また、評価項目の全てに対して問題がなかったフィルムを(O)、1つでも問題があったフィルムを(X)として総合評価した。

【0105】

(実施例2)

表1に示すように、実施例1において、延伸前の各層の厚みを(S層)/(L層)/(M層)/(L層)/(S層) = $15\text{ m}/35\text{ }\mu\text{m}/100\text{ }\mu\text{m}/35\text{ }\mu\text{m}/15\text{ }\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例1と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表1に示す。

【0106】

(実施例3)

表1に示すように、実施例1において、表面層(S層)に用いた環状POとPE1からなる混合樹脂組成物の質量比を環状POを60質量%、PE1を40質量%に変更し、延伸前の各層の厚みを(S層)/(L層)/(M層)/(L層)/(S層) = $13\text{ }\mu\text{m}/47\text{ }\mu\text{m}/80\text{ }\mu\text{m}/47\text{ }\mu\text{m}/13\text{ }\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例1と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表1に示す。

【0107】

(実施例4)

表1に示すように、実施例1において、中間層(M層)に用いた環状POとPE3からなる混合樹脂組成物の質量比を環状POを80質量%、PE3を20質量%に変更した以外は、実施例1と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表1に示す。

【0108】

(比較例1)

表1に示すように、実施例1において、表面層(S層)に用いた環状POとPE1からなる混合樹脂組成物とその質量比を環状POを100質量%に変更した以外は、実施例1と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表1に示す。

【0109】

(比較例2)

表 1 に示すように、実施例 1 において、延伸前の各層の厚みを（S 層）／（L 層）／（M 層）／（L 層）／（S 層）＝34 μ m／66 μ m／0 μ m／66 μ m／34 μ m の実質的に 2 種 3 層構成に変更した以外、実施例 1 と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表 1 に示す。

【0110】

（比較例 3）

表 1 に示すように、実施例 1 において、中間層（M 層）に用いた環状 P O と P E 3 からなる混合樹脂組成物の質量比を環状 P O を 30 質量％、P E 3 を 70 質量％と変更した以外は、実施例 1 と同様に実施した。しかしながら、フィルム破断のため延伸が出来なかった。

【0111】

【表 1】

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
S層 (質量%)	環状PO	70	70	60	70	100	70	70
	PE1	30	30	40	30	0	30	30
L層 (質量%)	PE2	100	100	100	100	100	100	100
M層 (質量%)	環状PO	60	60	60	80	60	—	30
	PE3	40	40	40	20	40		70
【評価結果】								
ヘーズ (%)		3.6	3.7	4.8	3.7	2.5	3.1	延伸 不可
フィルム比重 (—)		0.97	0.96	0.95	0.96	0.97	0.94	
引張弾性率 (MPa)		1612	1442	1238	1408	1513	799	
		◎	◎	○	◎	◎	×	
引張破断伸び (%)		242	254	293	265	256	412	
低温引張破断伸び (%)		228	229	269	232	237	388	
自然収縮率 (%)		0.9	1.2	1.3	0.9	0.9	1.9	
熱収縮率 (%)	70℃	6.0	6.1	6.5	5.9	6.5	7.5	
	80℃	56.4	47.0	46.4	48.2	48.1	38.6	
	90℃	61.3	57.2	59.2	63.8	58.7	47.0	
耐指紋白化性		○	○	○	○	×	○	
収縮仕上がり性		○	○	○	○	○	○	
ラベル比重 (—)		0.99	0.98	0.97	0.98	0.99	0.96	
総合評価		○	○	○	○	×	×	×

【0112】

表 1 より、本発明で規定する熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、フィルムの腰（常温での剛性）、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮、に優れており、かつ低比重化を達成できることがわかる（実施例 1～4）。これに対して、表面層（S 層）の樹脂組成物に関して、ポリエチレン系樹脂（A）を混合しない場合には、耐指紋白化性に劣ることがわかる（比較例 1）。次に、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂（C）との混合樹脂組成物からなる中間層（M 層）を有さない場合には、低比重化は達成できるものの、フィルムの腰（常温での剛性、ここでは引張弾性率）が劣ることがわかる（比較例 2）。また、中間層（M 層）の樹脂組成物に関して、ポリエチレン系樹脂（C）を本発明で規定する範囲外の割合で多量に混合した場合には、低温での延伸が困難になることがわかる（比較例 3）。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ペットボトルのラベル用途に好適なように、フィルムの腰（常温での剛性）、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮、再生添加性に優れ、かつ精度良く比重分離可能な熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを提供する。

【解決手段】 環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂との混合樹脂組成物からなる表面層（S層）、ポリエチレン系樹脂からなる中間層（L層）、および、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂との混合樹脂組成物からなる中間層（M層）を有する、比重1.00未満の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを提案する。特に、フィルムの主収縮方向と直交する方向の引張弾性率が1200MPa以上で、80℃温水中10秒浸漬したときの熱収縮率が少なくとも一方向において20%以上であるものは、ペットボトルのラベル用途に特に好ましい。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 160461
【提出日】 平成16年 8月 3日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】

【出願番号】 特願2004-159336
【補正をする者】
【識別番号】 000006172
【氏名又は名称】 三菱樹脂株式会社
【代表者】 神尾 章

【手続補正1】
【補正対象書類名】 明細書
【補正対象項目名】 0 0 1 3
【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 1 3】

【特許文献1】 特開 2 0 0 0 － 2 0 2 9 5 1 号公報

【特許文献2】 特開 2 0 0 1 － 3 1 5 2 6 0 号公報

【特許文献3】 特開 2 0 0 2 － 2 3 4 1 1 5 号公報

出願人履歴

0 0 0 0 0 6 1 7 2

19900806

新規登録

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

三菱樹脂株式会社